

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-169806

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

| (51)Int.Cl. <sup>6</sup>    | 識別記号 | 序内整理番号 | F I          | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|------|--------|--------------|--------|
| C 0 8 F 2/22                | MBL  |        | C 0 8 F 2/22 | MBL    |
| 2/44                        | MCS  |        | 2/44         | MCS    |
| 265/00                      | MQM  |        | 265/00       | MQM    |
| C 0 9 D 5/02                | PPU  |        | C 0 9 D 5/02 | PPU    |
| 157/00                      | PDD  |        | 157/00       | PDD    |
| 審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 7 頁) |      |        |              |        |

(21)出願番号 特願平7-349616

(22)出願日 平成7年(1995)12月20日

(71)出願人 000168414

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号

(72)発明者 藤江 雅彦

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 稲波 正也

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(72)発明者 松本 圭三

大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内

(54)【発明の名称】 被覆用重合体水性分散液の製造法及び該分散液

(57)【要約】

【課題】 水分散安定性に優れ、光沢、耐水性、耐摩耗性などに優れた皮膜を形成できる被覆用重合体水性分散液を提供する。

【解決手段】 酸価50～80mgKOH/g、ガラス転移温度90～130℃のアクリル系共重合体水溶性塩(A)の存在下、ビニルモノマー(B)を乳化重合してなる被覆用重合体水性分散液、及び該製造法により得られる被覆用重合体水性分散液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価50～80mgKOH/g、ガラス転移温度90～130℃のアクリル系共重合体水溶性塩(A)の存在下、ビニルモノマー(B)を乳化重合させることを特徴とする被覆用重合体水性分散液の製造法。

【請求項2】 (A)の含有量が、(B)100重量部に対し、固形分換算で5～15重量部である請求項1記載の水性分散液の製造法。

【請求項3】 乳化重合が2段階で行われる請求項1または2記載の水性分散液の製造法。

【請求項4】 第1段階の乳化重合によりガラス転移温度が50～130℃の重合体を得た後、該重合体100重量部に対し、ホモポリマーのガラス転移温度が0℃以下のビニルモノマー5～100重量部用いて第2段階の乳化重合を行ってなる請求項3記載の水性分散液の製造法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの製造法により得られた被覆用重合体水性分散液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被覆用重合体水性分散液の製造法及び該分散液に関する。さらに詳しくは、紙の表面処理剤、水性オーバープリントコート用バインダー、水性塗料用バインダー、フレキシインキ等の水性インキ用バインダーなどに好適な被覆用重合体水性分散液の製造法及び該分散液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、前記用途には各種の水性重合体被覆剤が使用されているが、これらは水可溶型と水分散型に大別できる。水可溶性被覆剤は、光沢、透明性などの塗膜外観や塗工性に優れたものが多いが、耐水性が悪く、乾燥が著しく遅いという欠点があるため、今日では水分散型被覆剤が主流となっている。一方、水分散型被覆剤では、光沢、透明性、耐水性、耐摩擦性等を向上させるために、各種高分子系乳化剤が用いられているが、該乳化剤の親水性が高く、またその使用量も多いため、乾燥性を必ずしも満足しうるものではない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記実情に鑑み、水性重合体被覆剤としての諸性能である、乾燥性、光沢、透明性、耐水性、耐摩擦性、水分散安定性などに優れた被覆用重合体水性分散液を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく、特に高分子系乳化剤の種類とその使用量に着目して鋭意研究を行った結果、特定の酸価とガラス転移温度を有するアクリル系共重合体水溶性塩を比較的小量使用してビニルモノマーを乳化重合することにより、前記課題を悉く解決しうる被覆用重合体水性分散液を取

得できることを見出した。本発明はかかる知見に基づき完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、酸価50～80mgKOH/g、ガラス転移温度90～130℃のアクリル系共重合体水溶性塩(A)の存在下、ビニルモノマー(B)を乳化重合することを特徴とする被覆用重合体水性分散液の製造法に関わり、更には該製造法に基づき得られる被覆用重合体水性分散液に関わる。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、一種以上のビニルモノマー(B)を乳化重合せしめるに際し、高分子系乳化剤として機能する、アクリル系共重合体水溶性塩(A)を使用することが必須とされる。該共重合体水溶性塩(A)に用いられるモノマーは、特に限定されず各種公知のビニルモノマーが使用でき、特に(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸半エステル、(メタ)アクリル酸などが好適である。

【0007】該(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-デシル、アクリル酸n-ラウリル、アクリル酸n-ステアリル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸イソプロポキシエチル、アクリル酸n-ブトキシエチル、アクリル酸ステアロキシエチル、アクリル酸メトキシエトキシエチル、アクリル酸エトキシエトキシエチル、アクリル酸ブトキシエトキシエチル、アクリル酸ステアロキシエトキシエチル等の、炭素数1～18の脂肪族モノアルコールとアクリル酸とのエステル化物、炭素数3～20のエチレングリコールモノアルキルエーテルもしくは炭素数5～22のジエチレングリコールモノアルキルエーテルとアクリル酸とのエステル化物、並びにこれらに対応するメタクリル酸エステル類を例示できる。該(メタ)アクリル酸エステルは単独使用または適宜に併用できる。その他、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなども使用できる。

【0008】該マレイン酸半エステルとしては、たとえばマレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ(n-プロピル)、マレイン酸モノ(イソプロピル)、マレイン酸モノ(n-ブチル)、マレイン酸モノ(イソブチル)、マレイン酸モノ(n-アミル)、マレイン酸モノ(n-ヘキシル)、マレイン酸モノ(2-エチルヘキシル)、マレイン酸モノ(n-オクチル)、マレイン酸モノ(n-デシル)、マレイン酸モノ(イソデシル)、マレイン酸モノ(n-ラウリル)、マ

レイン酸モノ(トリデシル)、マレイン酸モノ(n-ステアリル)、マレイン酸モノ(メトキシエチル)、マレイン酸モノ(エトキシエチル)、マレイン酸モノ(イソプロポキシエチル)、マレイン酸モノ(n-ブトキシエチル)、マレイン酸モノ(ステアロキシエチル)、マレイン酸モノ(メトキシエトキシエチル)、マレイン酸モノ(エトキシエトキシエチル)、マレイン酸モノ(イソプロポキシエトキシエチル)、マレイン酸モノ(ブトキシエトキシエチル)、マレイン酸モノ(ステアロキシエトキシエチル)等の、炭素数1~18の脂肪族モノアルコールと無水マレイン酸とのエステル化物、炭素数3~20のエチレングリコールモノアルキルエーテルもしくは炭素数5~22のジエチレングリコールモノアルキルエーテルと無水マレイン酸とのエステル化物を例示できる。該マレイン酸半エステルは単独使用または適宜に併用できる。

【0009】前記(メタ)アクリル酸エステルやマレイン酸半エステル以外のモノマーとしては、例えば(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、(メタ)アクリルニトリル、スチレン、酢酸ビニルなどを例示できる。

【0010】該共重合体水性塩(A)の中和前の固形分酸価は、乳化重合時の安定性、並びに、得られるバインダーの乾燥性を考慮して慎重に決定され、通常50~80mgKOH/g程度、より好ましくは60~80mgKOH/gである。50mgKOH/g未満では重合安定性が著しく低下し、80mgKOH/gを越える場合は得られるバインダーの乾燥性が著しく低下する。かかる範囲の酸価に調整するには、前記ビニルモノマーのうちカルボキシル基を含有するものの使用量を調節すれば足り、通常は含カルボキシル基ビニルモノマーの使用量は高分子乳化剤の製造に用いるビニルモノマーの全量のうち通常5~15重量%程度、好ましくは7~12重量%である。

【0011】また、共重合体水性塩(A)の固形分のガラス転移温度(以下、T<sub>g</sub>という)は、得られるバインダーの乾燥性を考慮して慎重に決定され、通常90~130℃程度、より好ましくは90~110℃である。なお、本発明においてT<sub>g</sub>とは、F<sub>0</sub>Xの近似式による計算値をいう。T<sub>g</sub>が90℃未満の場合には、得られる被覆用重合体水性分散液の乾燥性が著しく低下し、また130℃を越える場合には、得られる被覆用重合体皮膜の耐摩耗性が著しく低下する。

【0012】なお、共重合体水性塩(A)の固形分の平均分子量については、特に限定はされないが、重量平均分子量が2000~20000程度のものが好ましい。

【0013】本発明で用いる前記高分子乳化剤である共重合体水性塩(A)の製造方法は、特に限定されず、塊状重合、溶液重合、乳化重合法などの各種公知の重合方法により容易に製造できる。例えば、溶液重合法を採用

する場合は、前記所定量のビニルモノマーおよび炭化水素などの溶剤を反応容器に仕込み、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*n*-ブチル等の過酸化物質ラジカル重合開始剤、またはアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸ニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤の存在下に、通常70~150℃程度に加熱して重合を行い、所望のアクリル系共重合体を得る。次いで、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、2-ジメチルエタノールアミンなどの有機アミンのいずれか少なくとも一種を用いて該共重合体中和することにより、目的とする高分子乳化剤が得られる。なお、中和度は特に制限されないが、通常100~180%程度、好ましくは130~170%程度である。また、使用溶剤の留去が必要な場合には、中和前または中和後に減圧留去、水蒸気蒸留などの操作を行えば良い。

【0014】前記の高分子乳化剤である共重合体水性塩(A)を用いて本発明の被覆用重合体水性分散液を得るには、例えば以下の製造方法に従えばよい。即ち、該共重合体水溶性塩(A)の存在下、以下のようなビニルモノマー(B)を乳化重合させればよい。該重合に際しては、ビニルモノマー(B)およびラジカル重合開始剤の全量を一括仕込、連続滴下、分割仕込などの方法により反応系に供給し、30~90℃、反応時間1~8時間程度の条件下で重合反応を完結させる。用いるラジカル重合開始剤は、特に制限はされず、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の公知の水溶性のものを適宜に選択でき、その使用量はビニルモノマー(B)の全量100部に対して通常0.1~5部である。なお、ラジカル重合開始剤の他に還元剤を併用して反応系をレドックス系としてもよい。

【0015】乳化重合に供せられるビニルモノマー(B)は、得られる被覆用重合体水性分散液の性能を考慮して適宜決定される。具体的には、アルキル基の炭素数が1~22の(メタ)アクリル酸エステル；水酸基、アミノ基、グリシジル基等を有する(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸半エステル、イタコン酸、イタコン酸半エステル等を例示しうる。なかでもスチレン、アルキル基の炭素数が1~22の(メタ)アクリル酸エステル、アミノ基含有(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。該ビニルモノマーは単独使用または適宜に併用できる。

【0016】本発明では、ビニルモノマー(B)を2段階で乳化重合することもできる。2段階乳化重合法を採用した場合には、通常の1段階乳化重合法に比し、得られる被覆用重合体水性分散液の造膜性や該皮膜の光沢の点で一層良好となる。2段階乳化重合法の実例としては、共重合体水性塩(A)の存在下、まずビニルモノマー

ー(B)の所定量とラジカル重合開始剤を一括仕込、連続滴下、分割仕込などの方法により反応系に供給し、第1段階の乳化重合を行い重合体水性分散液を得る。次いで、該重合体固形分100重量部に対し、残余のモノマー(B)5~100重量部、好ましくは5~70重量部と、ラジカル重合開始剤とを反応系に供給して、第2段階の重合を完結させる。第1段階の乳化重合に供するモノマー(B)のT<sub>g</sub>は、通常50~130℃、好ましくは80~110℃である。第1段階で得られる重合体のT<sub>g</sub>が50℃未満の場合には、得られる被覆用重合体水性分散液の乾燥性が低下し、また130℃を越える場合には、得られる重合体皮膜の耐摩耗性が低下する。また第2段階の乳化重合に供するモノマー(B)は、得られる被覆用重合体皮膜の造膜性を考慮して、該ホモポリマーのT<sub>g</sub>が0℃以下となるモノマー種を選択するのが好ましく、該モノマーは単独使用であってもよく、また共重合体としてのT<sub>g</sub>が0℃以下である限り2種以上の併用も可能である。また、第1段階で得られる重合体100重量部に対し、第2段階に供するモノマー(B)の使用量が5重量部未満の場合には、得られる被覆用重合体皮膜の光沢が低下し、一方100重量部を越える場合には、得られる被覆用重合体水性分散液の乾燥性が低下する。

【0017】前記乳化重合に際しては、乳化重合安定性や得られる被覆用重合体水性分散液の性能を考慮して、アクリル系共重合体水溶性塩(A)と乳化重合に供するビニルモノマー(B)との使用割合を慎重に決定することが重要である。すなわち、該共重合体水溶性塩(A)の固形分使用量は、ビニルモノマー(B)100重量部に対し、通常5~15重量部であるのが好ましく、5重量%未満では重合安定性が著しく低下し、15重量%を超える場合には得られる重合体水性分散液の乾燥性が著しく低下する。

【0018】本発明においては、前記共重合体水性塩(A)を使用する限り、乳化重合に際し界面活性剤を使用せずとも、安定に被覆用重合体の水性分散液を収得しうるが、界面活性剤の併用を積極排除するものではない。また、ポリビニルアルコールなどの保護コロイドも、本発明の性能を逸脱しない範囲内であれば使用してもよい。

【0019】得られる被覆用重合体水性分散液の不揮発分や粘度は、特に限定されないが、作業性を考慮すれば、通常は不揮発分30~70重量%程度、粘度は5~6000cP程度であるのが好ましい。また被覆用重合体水性分散液の粒子径は、機械的安定性を考慮すれば0.1μm以下であるのが好ましい。なお、被覆用重合体のT<sub>g</sub>については、その用途に応じて決定されるため、格別の限定はないが、例えば塗料、インキ用の水性バインダーに使用する場合には、通常15~50℃程度が好ましい。

【0020】こうして得られた本発明の被覆用重合体水性分散液は、単独使用できることはもとよりであるが、用途に応じて次のような添加剤を適宜に併用できる。すなわち、アクリル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、シェラック等のアルカリ可溶型樹脂、ポリエチレン系等のワックス類などが挙げられる。また、有色の光沢皮膜を得たい場合には、染料、顔料等の着色剤を添加すればよい。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の被覆用重合体水性分散液は、高分子乳化剤として機能するアクリル系共重合体水性塩(A)の使用量が少ないにも拘らず水分散安定性が良好であり、また該使用量が少ないため速乾性であり、しかも得られる皮膜の光沢、耐水性、透明性、耐摩擦性が良好である。そのため該水性分散液を用いて、とくに乾燥性に優れたオーバープリントコート用、塗料用、インキ用などの各種水性バインダーを提供できる。

#### 【0022】

【実施例】以下、参考例、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下「部」および「%」は、特記しない限り重量基準であり、T<sub>g</sub>はF<sub>ox</sub>の近似式による計算値である。

#### 【0023】参考例1(アクリル系共重合体水性塩(A)の製造)

攪拌装置、温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管および還流冷却器を備えた反応容器に窒素気流下にキシレン450部を仕込み、内温が125~130℃に達するまで昇温した。ついでメタクリル酸メチル286部、メタクリル酸イソプロピル220部、メタクリル酸44部、およびジ-*n*-ブチルパーオキシド11部からなる混合液を滴下ロートより3時間を要して滴下した後、同温度で2時間保温して重合反応を完結させ、次いで減圧下でキシレンと未反応成分を除去し、酸価5.2mgKOH/g、T<sub>g</sub>97℃の共重合体を得た。別の反応容器に該共重合体100部をとり、28%アンモニア水12部および脱イオン水221部を加え、80℃にて2時間攪拌溶解させ、中和度150%、固形分濃度30%の共重合体水溶液(以下、共重合体水溶性塩(1))というを得た。

#### 【0024】参考例2

参考例1と同様の反応容器にキシレン450部を仕込み、内温が125~130℃に達するまで昇温した。ついでメタクリル酸メチル440部、メタクリル酸イソブチル55部、メタクリル酸55部およびジ-*n*-ブチルパーオキシド11部からなる混合液を滴下ロートより3時間を要して滴下した後、同温度で2時間保温して重合反応を完結させ、次いで減圧下でキシレンと未反応成分を除去し、酸価6.5gKOH/g、T<sub>g</sub>103℃の共重合体を得た。該共重合体を用い、参考例1と同様に中和し、中和度145%、固形分濃度30%の共重合体水溶液(以

下、共重合体水溶性塩(2)という)を得た。

【0025】参考例3

参考例1と同様の反応容器にキシレン450部を仕込み、内温が125～130℃に達するまで昇温した。ついでメタクリル酸メチル385部、メタクリル酸イソブチル110部、アクリル酸55部およびジ-tert-ブチルパーオキシド11部からなる混合液を滴下ロートより3時間を要して滴下した後、同温度で2時間保温して重合反応を完結させ、次いで減圧下でキシレンと未反応成分を除去し、酸価78mgKOH/g、Tg100℃の共重合体を得た。該共重合体を用い、参考例1と同様に中和し、中和度150%、固形分濃度30%の共重合体水溶液(以下、共重合体水溶性塩(3)という)を得た。

【0026】参考例4(比較用の共重合体水性塩の製造)

参考例1と同様の反応容器にキシレン450部を仕込み、内温が125～130℃に達するまで昇温した。ついでメタクリル酸メチル412.5部、アクリル酸n-ブチル82.5部、アクリル酸55部およびジ-tert-ブチルパーオキシド11部からなる混合液を滴下ロートより3時間を要して滴下した後、同温度で2時間保温して重合反応を完結させ、次いで減圧下でキシレンと未反応成分を除去し、酸価78mgKOH/g、Tg67℃の共重合体を得た。該共重合体を用い、参考例1と同様に中和し、中和度150%、固形分濃度30%の共重合体水溶液(以下、共重合体水溶性塩(4)という)を得た。

【0027】参考例5

参考例1と同様の反応容器にキシレン450部を仕込み、内温が125～130℃に達するまで昇温した。ついでメタクリル酸メチル440部、メタクリル酸イソブチル38.5部、アクリル酸71.5部およびジ-tert-ブチルパーオキシド11部からなる混合液を滴下ロートより3時間を要して滴下した後、同温度で2時間保温して重合反応を完結させ、次いで減圧下でキシレンと未反応成分を除去し、酸価101mgKOH/g、Tg102℃の共重合体を得た。該共重合体を用い、参考例1と同様に中和し、中和度150%、固形分濃度30%の共重合体水溶液(以下、共重合体水溶性塩(5)という)を得た。

【0028】参考例6

参考例1と同様の反応容器にキシレン450部を仕込み、内温が125～130℃に達するまで昇温した。ついでメタクリル酸メチル440部、メタクリル酸イソブチル77部、アクリル酸33部およびジ-tert-ブチルパーオキシド11部からなる混合液を滴下ロートより3時間を要して滴下した後、同温度で2時間保温して重合反応を完結させた。その後、減圧下でキシレンと未反応成分を除去した。得られた共重合体の酸価は45mgKOH/g、ガラス転移温度は99℃であった。該共重合体を用い、参考例1と同様に中和し、中和度150%、固形分

濃度30%の共重合体水溶液(以下、共重合体水溶性塩(6)という)を得た。

【0029】実施例1(被覆用重合体水性分散液の製造)

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水158部及び共重合体水溶性塩(1)20部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、共重合体水溶性塩(1)120部、スチレン350部、過硫酸アンモニウム3.1部及び脱イオン水139部からなる乳化混合物を4時間かけて滴下し、更に2時間保温することにより、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Aを得た。

【0030】実施例2

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び共重合体水溶性塩(2)120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル320部及びアクリル酸n-ブチル10部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.9部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴下し、1時間保温して第1段階の乳化重合を完結した。次いで該反応系に、アクリル酸2-エチルヘキシル20部(該ホモポリマーのTgは-85℃)と、過硫酸アンモニウム0.2部を脱イオン水10部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に30分で滴下し、1時間保温することにより、第2段階の乳化重合を完結し、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Bを得た。なお、第1段階で得られる重合体のTgは97℃である。

【0031】実施例3

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び共重合体水溶性塩(3)120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル280部及びスチレン20部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.7部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴下し、1時間保温して第1段階の乳化重合を完結した。次いで該反応系に、アクリル酸エチル50部(該ホモポリマーのTgは-22℃)と、過硫酸アンモニウム0.4部を脱イオン水10部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に30分で滴下し、1時間保温することにより、第2段階の乳化重合を完結し、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Cを得た。なお、第1段階で得られる重合体のTgは105℃である。

【0032】実施例4

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び共重合体水溶性塩(3)120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル20部及びスチレン280部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.7部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴

下し、1時間保温して第1段階の乳化重合を完結した。次いで該反応系に、アクリル酸エチル50部（該ホモポリマーのT<sub>g</sub>は-22℃）と、過硫酸アンモニウム0.4部を脱イオン水10部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に30分で滴下し、1時間保温することにより、第2段階の乳化重合を完結し、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Dを得た。なお、第1段階で得られる重合体のT<sub>g</sub>は101℃である。

【0033】比較例1（比較用の重合体水性分散液の製造）

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び共重合体水溶性塩（4）120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル280部及びスチレン20部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.7部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴下し、1時間保温して第1段階の乳化重合を完結した。次いで該反応系に、アクリル酸エチル50部（該ホモポリマーのT<sub>g</sub>は-22℃）と、過硫酸アンモニウム0.4部を脱イオン水10部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に30分で滴下し、1時間保温することにより、第2段階の乳化重合を完結し、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Eを得た。なお、第1段階で得られる重合体のT<sub>g</sub>は105℃である。

【0034】比較例2

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び共重合体水溶性塩（5）120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル280部及びスチレン20部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.7部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴下し、1時間保温して第1段階の乳化重合を完結した。次いで該反応系に、アクリル酸エチル50部（該ホモポリマーのT<sub>g</sub>は-22℃）と、過硫酸アンモニウム0.4部を脱イオン水10部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に30分で滴下し、1時間保温することにより、第2段階の乳化重合を完結し、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Fを得た。なお、第1段階で得られる重合体のT<sub>g</sub>は105℃である。

【0035】比較例3

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び

共重合体水溶性塩（6）120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル280部及びスチレン20部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.7部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴下した。しかしながら、滴下終了時に、凝集物の発生量が多く、分散液が分離状態を呈したため、第2段階の乳化重合への移行を断念した。

【0036】比較例4

参考例1と同様の反応容器に、脱イオン水270部及び共重合体水溶性塩（1）120部を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、80℃まで加熱した。次いで、メタクリル酸メチル228部及びメタクリル酸2-エチルヘキシル72部のモノマー混合液と、過硫酸アンモニウム2.7部を脱イオン水22部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に3時間で滴下し、1時間保温して第1段階の乳化重合を完結した。次いで該反応系に、メタクリル酸メチル50部（該ホモポリマーのT<sub>g</sub>は105℃）と、過硫酸アンモニウム0.4部を脱イオン水10部に溶解した重合開始剤水溶液とを別々に30分で滴下し、1時間保温することにより、第2段階の乳化重合を完結し、固形分50%の被覆用重合体水性分散液Gを得た。なお、第1段階で得られる重合体のT<sub>g</sub>は31℃である。

【0037】（性能評価）水性墨インキを印刷したコート紙に、ザーンカップ#4で15秒の粘度に調製した重合体水性分散液（A～G）をそれぞれバーコーター#8で塗工後、1時間放置し、以下の方法により性能を評価した。これらの結果を表1に示す。

光沢及び透明性：目視により5段階評価（5が最良）

乾燥性：塗工後指触により5段階評価（5が最良）

耐水性：キャラコ布に水5滴を落としこれを塗布面にあて、学振型摩擦堅牢度試験機で200g×10往復の条件でテストし、キャラコ布に移ったインキ跡を目視により5段階評価（5が最良）

耐摩擦性：上質紙を塗布面にあて、学振型摩擦堅牢度試験機で200g×500往復の条件でテストし、上質紙に移ったインキ跡を目視により5段階評価（5が最良）

【0038】

【表1】

表1

| エマルジョンの種類 | 光 沢 | 透明性 | 乾燥性 | 耐水性 | 耐摩擦性 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|------|
| A         | 4   | 5   | 5   | 5   | 5    |
| B         | 5   | 5   | 5   | 5   | 5    |
| C         | 5   | 5   | 5   | 5   | 5    |
| D         | 5   | 5   | 5   | 5   | 5    |
| E         | 5   | 4   | 1   | 3   | 4    |
| F         | 4   | 4   | 1   | 2   | 3    |
| G         | 1   | 2   | 5   | 5   | 1    |